

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02104575
PUBLICATION DATE : 17-04-90

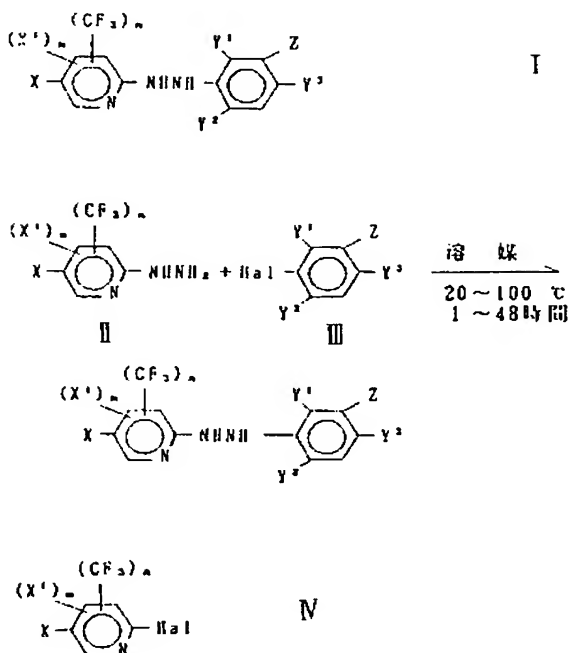
APPLICATION DATE : 14-10-88
APPLICATION NUMBER : 63259078

APPLICANT : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD;

INVENTOR : OSHIMA TAKESHI;

INT.CL. : C07D213/77 A01N 43/40

TITLE : PYRIDYLHYDRAZINE-BASED
COMPOUND



ABSTRACT : NEW MATERIAL: A pyridylhydrazine-based compound shown by formula I (X is H, halogen or CF₃; X¹ is halogen, m and n are 0 or 1-3; sum of m and n is ≤3; Y¹, Y² and Y³ are nitro or CF₃; Z is H or halogen; with the proviso that when both Y¹ and Y² are nitro and Y³ is CF₃, X is H or halogen).

EXAMPLE: N-(2,4-Dinitro-6-trifluoromethylphenyl)-N'-(3,6-dichloro-5-trifluoromethyl-2-pyridyl)hydrazine.

USE: useful as an agent effective against wood destroying fungi and molds.

PREPARATION: A compound shown by formula I (Hal is halogen) is obtained as shown the reaction formula. A compound shown by formula II in the reaction formula is obtained by reacting a compound shown by formula IV with NH₂NH₂.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-104575

⑤ Int. Cl.³

C 07 D 213/77
A 01 N 43/40

識別記号

1 0 1 J

庁内整理番号

8314-4C
8930-4H

④ 公開 平成2年(1990)4月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 ビリジルヒドラジン系化合物

⑭ 特 願 昭63-259078

⑮ 出 願 昭63(1988)10月14日

⑯ 発 明 者 山 田 修 逸 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内
⑯ 発 明 者 重 原 格 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内
⑯ 発 明 者 水 越 貞 範 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内
⑯ 発 明 者 中 島 俊 雄 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内
⑰ 出 願 人 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番22号
最終頁に続く

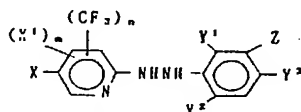
明 細 書

1. 発明の名称

ビリジルヒドラジン系化合物

2. 特許請求の範囲

一般式:



(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子又はトリフルオロメチル基であり、X'はハロゲン原子であり、m及びnは0又は1～3の整数であり、mとnの和は3以下であり、Y¹、Y²又はY³はニトロ基又はトリフルオロメチル基であり、Zは水素原子又はハロゲン原子である。但し、Y¹及びY²が共にニトロ基でかつY³がトリフルオロメチル基である場合、Xは水素原子又はハロゲン原子である)で表わされるビリジルヒドラジン系化合物。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、木材の腐朽菌及びカビ類に有効である新規なビリジルヒドラジン系化合物である。

「従来の技術」

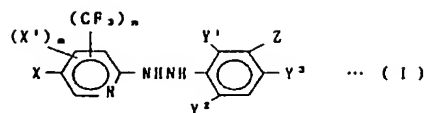
本出願人が先に出願した特開昭61-1665号公報には、ビリジルヒドラジン系化合物が記載されているが、本発明化合物とは化学構造が異なる。また同公報にはビリジルヒドラジン系化合物が木材の腐朽菌及びカビ類に有効である旨の記載及び示唆がない。

「発明の開示」

本発明者等は、下記一般式(1)で表わされるビリジルヒドラジン系化合物が新規化合物であり、これらが木材の腐朽菌及びカビ類に有効であることを見出した。

すなわち、本発明は一般式(1):

特開平2-104575 (2)

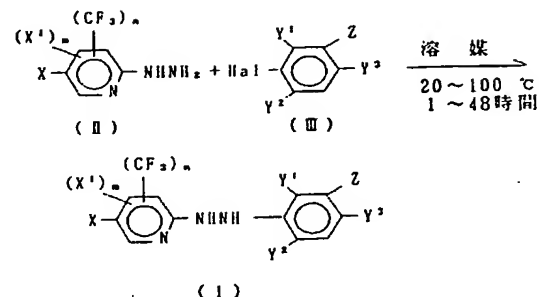


(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子又はトリフルオロメチル基であり、X'はハロゲン原子であり、m及びnは0又は1～3の整数であり、mとnの和は3以下であり、Y'、Y²又はY³はニトロ基又はトリフルオロメチル基であり、Zは水素原子又はハロゲン原子である。但し、Y'及びY²が共にニトロ基でかつY³がトリフルオロメチル基である場合、Xは水素原子又はハロゲン原子である)で表わされるピリジルヒドラジン系化合物である。

前記一般式(I)において、X、X'及びZで表わされるハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素及び沃素が挙げられる。

前記一般式(I)で表わされるピリジルヒドラジン系化合物は、例えば下記反応式(II)のようにして製造することができる。

反応式(II)



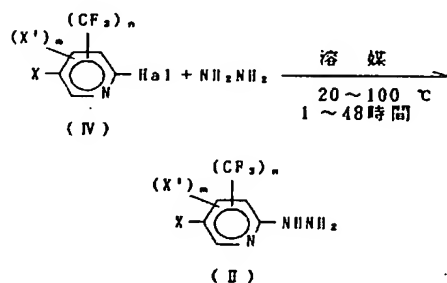
(式中、Halはハロゲン原子であり、X、X'、m、n、Y'、Y²、Y³及びZは前述の通りである)

上記反応に用いる溶媒としては、反応を阻害しないものであればいずれのものでもよいが、例えばベンゼン、トルエン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライムなどが挙げられる。

上記反応式(II)中、一般式(II)で表わされる化合物は、例えば下記反応式(2)のようにして製造す

ることができる。

反応式(2)



(式中、Hal、X、X'、m及びnは前述の通りである)

上記反応に用いる溶媒としては、反応を阻害しないものであればいずれのものでもよいが、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライムなどが挙げられる。上記反応式(2)中の一般式(IV)で表わされる化合物は公知の方法、例えば特開昭55-122762号公報、特公昭61-30665号公報、同61-

30666号公報、同61-35181号公報、同63-46747号公報、同63-46748号公報などに記載の方法、により容易に製造できる。

上記反応式(II)中、一般式(III)で表わされる化合物は公知の方法、例えば米国特許第4,331,670号公報、特開昭61-1665号公報などに記載の方法、により容易に製造できる。

「実施例」

次に本発明化合物の具体的合成例を記載する。

合成例1 N-(2,4-ジニトロ-6-トリフルオロメチルフェニル)-N'-(3,6-ジクロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル)ヒドラジン(化合物No.1)の合成

2-クロロ-3,5-ジニトロベンゾトリフルオリド2.5gをベンゼン9.3mlに溶解し、80℃に加熱した後、予め3,6-ジクロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジルヒドラジン4.5gをアセトニトリル3.7mlに溶解した溶液を前記の加熱溶液に滴下した。滴下終了後18時間加熱還流

特開平2-104575 (3)

下に反応させた。

反応終了後、反応混合物から溶媒を減圧留去し、残渣に水を加え、塩化メチレンで抽出した。抽出層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：塩化メチレン）で精製して、融点119～123℃の目的物0.9gを得た。

合成例2 N-(2,4-ジニトロ-6-トリフルオロメチルフェニル)-N'-(3,5,6-トリクロロ-2-ビリジル)ヒドラジン（化合物No.2）の合成

(i) 2,3,5,6-テトラクロロビリジン4.4gをジオキサン150mlに混合し、20～30℃で100%飽和ヒドラジン12gを滴下後60℃で2時間攪拌下に反応させた。

反応終了後、反応混合物を放冷し、水中投入して析出結晶を分別した。この結晶を水洗し、n-ヘキサンとエタノールとの混合溶媒で洗浄後、乾燥して融点162～163℃の3,5,6-トリクロ

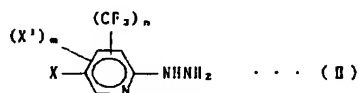
ロ-2-ヒドラジノビリジン（中間体No.1）35.2gを得た。

(ii) 前記工程(i)で得た3,5,6-トリクロロ-2-ヒドラジノビリジン4.2g、2-クロロ-3,5-ジニトロベンゾトリフルオライド2.7g及びジオキサン50mlを混合し、80℃で4時間攪拌下に反応させた。

反応終了後、反応混合物を放冷し、析出不溶物を分別した後、このものを水中投入し、析出結晶を分別した。この粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、融点155～157℃の目的物2.9gを得た。

前記反応式(ii)に準じて、或は合成例2(ii)の方法に準じて製造される、一般式(II)で表わされる化合物、すなわち本発明化合物に係る中間体化合物、の代表例を第1表に示す。

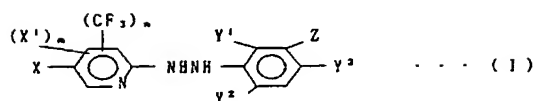
第1表



中間体 No.	一般式 (II)			融点 (℃)
	X	(X') _m	(CF ₃) _n	
1	Cl	3,6-(Cl) ₂	—	162～163
2	Cl	3,4,6-(Cl) ₃	—	—
3	CF ₃	—	3-CF ₃	65～68
4	Cl	3,6-(Cl) ₂	4-CF ₃	—
5	H	—	4,6-(CF ₃) ₂	—
6	H	6-Cl	4-CF ₃	112～114
7	Br	3-Br,6-Cl	—	—
8	Cl	—	3-CF ₃	77～78
9	CF ₃	6-Cl	3-CF ₃	—
10	CF ₃	—	4-CF ₃	—
11	CF ₃	3-Cl,6-F	—	—
12	CF ₃	6-Br	—	—

次に一般式(I)で表わされる本発明化合物の代表例を第2表に示す。

第 2 表



化合物 No	一般式 (I)							融 点 (°C)
	X	(X') _n	(CF ₃) _m	Y ¹	Y ²	Y ³	Z	
1	CF ₃	3,6-(C ₂) ₂	—	CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	119 ~ 123
2	C ₂	3,6-(C ₂) ₂	—	CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	155 ~ 157
3	CF ₃	6-C ₂	3-CF ₃	CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	132 ~ 133
4	CF ₃	3-C ₂	—	CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	97 ~ 99
5	CF ₃	3,6-(C ₂) ₂	—	NO ₂	NO ₂	NO ₂	H	154 ~ 157
6	C ₂	3,6-(C ₂) ₂	—	NO ₂	NO ₂	CF ₃	C ₂	150 ~ 152
7	C ₂	3,4,6-(C ₂) ₃	—	NO ₂	NO ₂	CF ₃	C ₂	188 ~ 191
8	H	6-C ₂	—	NO ₂	NO ₂	CF ₃	C ₂	191 ~ 194
9	C ₂	3,6-(C ₂) ₂	—	NO ₂	NO ₂	CF ₃	H	136 ~ 137
10	C ₂	3,6-(C ₂) ₂	4-CF ₃	NO ₂	NO ₂	CF ₃	C ₂	180 ~ 182
11	H	—	4,6-(CF ₃) ₂	NO ₂	NO ₂	CF ₃	C ₂	206 ~ 208
12	H	6-C ₂	4-CF ₃	NO ₂	NO ₂	CF ₃	C ₂	213 ~ 216
13	Br	3-Br, 6-C ₂	—	CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	—
14	CF ₃	6-Br	—	CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	—
15	C ₂	—	3-CF ₃	CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	—
16	CF ₃	—	3-CF ₃	CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	—
17	CF ₃	—	4-CF ₃	CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	—
18	CF ₃	3-C ₂ , 6-F	—	CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	—

本発明化合物は、下記試験例1及び2から明らかなようにマツオオジ、カワラタケ、オオウズラタケなどの木材腐朽菌、ペニシラム・シトリナム、アスペルギルス・ニガー、クラドスポラム・ヘルバラム、トリコフィトン・メンタグラフィテス、トリコフィトン・ルブランなどのカビ類に対して有効である。

試験例1

検定菌 (a) ペニシラム・シトリナム (*Penicillium citrinum*)、(b) アスペルギルス・ニガー (*Aspergillus niger*)、(c) クラドスポラム・ヘルバラム (*Cladosporium herbarum*)、(d) トリコフィトン・メンタグラフィテス (*Trichophyton mentagrophytes* IF0-5809)、(e) トリコフィトン・ルブラン (*Trichophyton rubrum* IF0-9158) の菌株を斜面培地に生育させた後、その菌糸を白金耳でかき取り、無菌水に懸濁させる。一方無菌水100mlにカナマイシン(KM)硫酸塩1.4gを加え、KMの10,000ppmの濃度の溶液を調製する。また本発明化合物にアセトンを加えて所定濃

度のアセトン溶液を調整する。

シャーレーに予め調製されたKM溶液0.5mlを分注し、次に予め調製された本発明化合物のアセトン溶液0.5mlをそこへ分注し、さらにサブロー寒天培地10mlを加え、アセトンを揮散させた後前述の検定菌を塗布つける。このものを24～28℃で4～6日培養して、結果を肉眼により判定し、検定菌の繁殖が抑制された最少抑制濃度(ppm)を求めた。この結果を第3表に示す。

第3表

化合物No	各検定菌の最少抑制濃度(ppm)				
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
1	12.5	12.5	3.125	6.25	0.78
2	6.25	6.25	0.78	0.78	0.78
3	25	25	6.25	25	6.25
6	-	25	12.5	3.125	3.125
7	12.5	6.25	3.125	3.125	3.125
8	25	-	25	6.25	3.125
10	25	25	12.5	6.25	3.125

試験例2

検定菌 (f) マツオオジ (*Lentinus lepideus*, Fries 30750)、(g) マツオオジ (*Lentinus lepideus*, Fries 30751)、(h) カワラタケ (*Coriolus versicolor* Quél FES 1030)、(i) オオウズラタケ (*Tyromyces palustris* Murr FES 0507) を斜面培地に生育させる。各検定菌の菌糸の一片をシャーレ上の寒天培地の中央におき、28℃でシャーレ全面に菌糸が蔓延するまで培養する。この菌糸を接種用を使用する。一方、本発明化合物にアセトンを加えて所定濃度のアセトン溶液を調製し、スクリーニング用培地に加える。アセトンを揮散させた後、スクリーニング用培地上に接種用菌糸の一片を置き、28℃で4～6日培養する。結果を肉眼により判定し、検定菌の繁殖が抑制された最少抑制濃度(ppm)を求めた。この結果を第4表に示す。なお、検定菌(f)及び(g)は下記する培地A(斜面培地、寒天培地及びスクリーニング用培地)を用い、検定菌(h)及び(i)は下記する培地B(斜面培地、寒天培地及びスクリーニング用培地)を用

特開平2-104575 (6)

第 4 表

いた。

(培地 A)

麦芽エキス 20 g
 ペプトン 10 g
 寒 天 15 g
 水 1,000 ml

(培地 B)

馬鈴薯熱水抽出液 200 g
 (馬鈴薯換算)
 蔗 糖 20 g
 寒 天 15 g
 水 1,000 ml

化合物No.	各検定菌の最少抑制濃度 (ppm)			
	(f)	(g)	(h)	(i)
1	≤ 0.19	≤ 0.19	0.39	1.56
2	0.78	1.56	0.39	1.56
3	6.25	6.25	3.125	25
6	1.56	1.56	—	6.25
8	12.5	12.5	—	—
9	3.125	1.56	0.78	25

特許出願人 石原産業株式会社

第1頁の続き

②発明者 西村 重幸 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内
 ②発明者 大嶋 武 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内